

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10265678
PUBLICATION DATE : 06-10-98

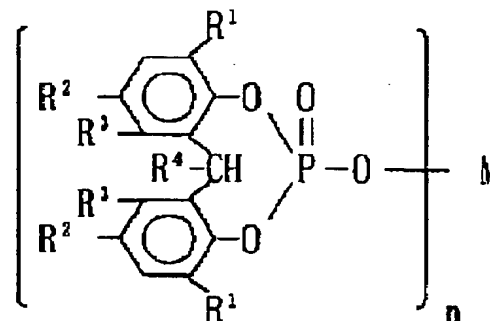
APPLICATION DATE : 24-03-97
APPLICATION NUMBER : 09087229

APPLICANT : ASAHI DENKA KOGYO KK;

INVENTOR : SHIBAZAKI JUNJI;

INT.CL. : C08L101/00 C08K 5/09 C08K 5/521
C08L 23/00 C08L 27/06

TITLE : ANTIBACTERIAL POLYMERIC
MATERIAL COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymeric material composition which can form an antibacterial molding by mixing a polymeric material with a cyclic organic phosphoric ester compound and a dehydroacetic acid compound selected among dehydroacetic acid and metal dehydroacetates.

SOLUTION: The polymeric material used is the principal component of the composition and a polymer, a copolymer, a synthetic resin or the like and is particularly desirably a polyolefin resin or a polyvinyl chloride resin. 100 pts.wt. this material is mixed with 0.001-10 pts.wt. cyclic organic phosphoric acid ester compound of the formula (R¹ to R³ are each H or a 1-18C alkyl; R⁴ is H or methyl; n is 1 or 2; and M is H or an alkali metal when n is 1 and is an alkaline earth metal or Zn when n is 2) and 0.001-10 pts.wt. dehydroacetic acid compound selected among dehydroacetic acid, alkali metal dehydroacetates, alkaline earth metal dehydroacetates, zinc dehydroacetate and cadmium dehydroacetate and being desirably an alkali metal salt or a zinc salt.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265678

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 K 5/09

C 0 8 K 5/09

5/521

5/521

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

27/06

27/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平9-87229

(22) 出願日

平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 木村 稔治

埼玉県浦和市白幡五丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 石塚 秀博

埼玉県浦和市白幡五丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72) 発明者 柴崎 淳二

埼玉県浦和市白幡五丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

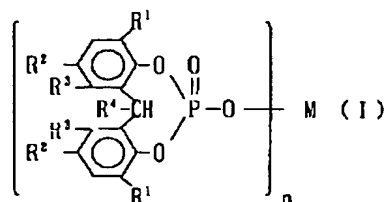
(54) 【発明の名称】 抗菌性高分子材料組成物

(57) 【要約】

【課題】 抗菌性成形物を成形し得る、優れた抗菌性を有する高分子材料組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の抗菌性高分子材料組成物は、高分子材料100重量部に、(a)下記〔化1〕の一般式(1)で表される環状有機リン酸エステル化合物0.001~10重量部および(b)デヒドロ酢酸およびデヒドロ酢酸金属塩から選ばれるデヒドロ酢酸化合物0.001~10重量部を添加してなるものである。

【化1】



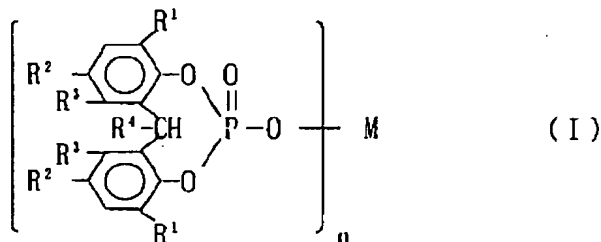
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はH, C1~18のアルキル基、 R^4 はH, メチル基、 n は1, 2、 n が1のとき、 M はH, アルカリ金属原子、 n が2のとき、 M はアルカリ土類金属原子、亜鉛原子。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料100重量部に、(a)下記〔化1〕の一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物0.001~10重量部および(b)デヒド

ロ酢酸およびデヒドロ酢酸金属塩から選ばれるデヒドロ酢酸化合物0.001~10重量部を添加してなる抗菌性高分子材料組成物。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は各々独立に水素原子または炭素原子数1~18の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 n は1または2を表し、 n が1のとき、 M は水素原子またはアルカリ金属原子を表し、 n が2のとき、 M はアルカリ土類金属原子または亜鉛原子を表す。)

【請求項2】 上記一般式(I)において、 M がアルカリ金属原子または亜鉛原子である請求項1記載の高分子材料組成物。

【請求項3】 上記(b)成分として、デヒドロ酢酸を用いた請求項1又は2記載の高分子材料組成物。

【請求項4】 上記(b)成分として、デヒドロ酢酸アルカリ金属塩または亜鉛塩を用いた請求項1又は2記載の高分子材料組成物。

【請求項5】 上記高分子材料が、ポリオレフィン系樹脂である請求項1~4の何れかに記載の高分子材料組成物。

【請求項6】 上記高分子材料が、ポリ塩化ビニル系樹脂である請求項1~4の何れかに記載の高分子材料組成物。

【請求項7】 請求項1~6の何れかに記載の高分子材料組成物を成形して得られる抗菌性成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子材料に特定の酸性有機リン酸エステルまたはその金属塩およびデヒドロ酢酸またはその金属塩化合物を添加した、抗菌性を有する高分子材料組成物およびそれを用いた製品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】台所、浴室、洗面台等の多湿な場所では、容易に細菌や黴が繁殖して不衛生となりやすい。特に、近年は住宅の気密性が高く、冷暖房が普及しているため、細菌や黴にとっても好適な増殖環境となっており、年間を通して微生物の発育が可能となっている。このため、通常な多湿な場所ばかりでなく、居室においても微生物が繁殖し、壁紙、襖紙等を汚染するばかりでなく、アトピー性皮膚疾患やその他のアレルギー症状を引き起こすなどの衛生面に

いても大きな問題となっている。

【0003】特に、近年は若年者を中心にして衛生面に関する要求が強まっており、筆記具等の事務用品、電話機、トイレ用品、食品容器あるいは調理器具等の台所用品、浴用用品、歯ブラシ等の家庭用品、ホース、ジョウロ等の園芸用品においても抗菌性を有するものが好まれている。

【0004】また、病院等の医療設備においては危険な病原菌等の繁殖を防止し、免疫力の低下した病人にも安全な衛生的環境を得るうえで、壁材、床材、天井材、階段手すり等の材料として抗菌性を有する材料に対する要求はより高度のものとなっている。

【0005】これらの製品に抗菌性を付与するために、原材料として用いられる高分子材料(プラスチック)に各種の抗菌剤を添加したり、抗菌剤を含有する合成樹脂塗料を塗布することが行われている。

【0006】銀などの特定の金属に抗菌作用があることが古くから知られており、これら金属の抗菌作用が金属表面から溶け出す微量のイオンに由来することも知られている。これら金属を用いた抗菌剤としては、ゼオライト、シリカゲル、ヒドロキシアパタイト等の各種の無機化合物を上記金属で変成した無機系抗菌剤または各種の有機酸の上記金属塩が知られている。

【0007】しかし、これら金属系抗菌剤による抗菌作用はいまだ満足のいくものではないばかりでなく、銀を用いたものは光による変色が著しい欠点もあるため、その用途は限定されたものでしかなかった。

【0008】また、有機系の抗菌剤として、フェノール、ハロゲンや硫黄を含有する有機化合物等が知られている。

【0009】しかし、これら有機化合物は抗菌性には優れるものの、人体に有害な化合物が多く、また、無機系抗菌剤に比べて耐熱性、安定性に乏しいために、高分子

材料に添加して加熱加工を行う際に、あるいは使用時に水分あるいは油分と接触した場合に分解したり、製品から逃失して効力を失うばかりでなく、臭気の発生や高分子材料の物性低下等の好ましくない作用をも奏するため、用途が制限されていた。

【0010】これら有機化合物の中でも、デヒドロ酢酸化合物は食品用の防腐剤として用いられるように人体に対する安全性は比較的大きいものの、その抗菌性が不十分のために多量に添加する必要があるが、多量に添加すると臭気の発生や高分子材料の物性低下等の好ましくない作用をも奏するため、用途が制限されていた。

【0011】このため、高分子材料の加熱加工に耐えられる高い耐熱性および水分あるいは油分に対する安定性を有し、製品の価値を損なうような着色がなく、しかも、人体に対する安全性の大きい抗菌剤、及びこのような抗菌剤を添加した抗菌性高分子材料組成物を見いだすことが強く望まれていた。

【0012】尚、特開昭58-1736号公報には、芳香族環状リン酸エステル金属塩が結晶性樹脂の造核剤として用いられることが記載されているがこれらの化合物が抗菌剤として有効であることは示唆すらされていない。また、特開昭51-34939号公報等にはデヒドロ酢酸金属塩を含むハロゲン樹脂の安定剤として用いることが提案されているが、芳香族環状リン酸エステル金属塩と組み合わせて用いること、および、これによって高分子材料に優れた抗菌性を付与できることについては示唆すらされていない。

【0013】従って、本発明の目的は、抗菌性成形物を成形し得る、優れた抗菌性を有する高分子材料組成物を提供することにある。

【0014】

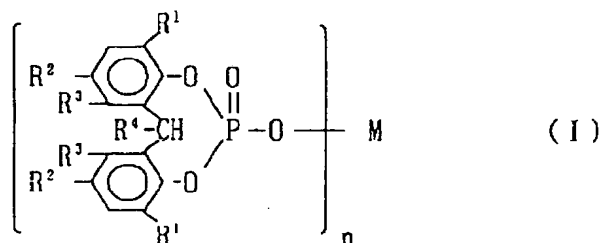
【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、特定の酸性有機リン酸エステルまたはその金属塩が優れた抗菌性を示し、しかも、高分子材料の加熱加工に耐えられる高い耐熱性および水分あるいは油分に対する安定性を有し、製品の価値を損なうような着色がないばかりでなく、人体に対する安全性が大きいことを知見した。本発明者等は、この知見に基づいて更に検討を重ねた結果、上記の特定の酸性有機リン酸エステルまたはそのアルカリ金属塩および特定のデヒドロ酢酸化合物を高分子材料に併用添加することにより両者が相乗的に作用して、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0015】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、高分子材料100重量部に、(a)下記〔化2〕

(前記〔化1〕と同じ)の一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物0.001~10重量部および(b)デヒドロ酢酸およびデヒドロ酢酸金属塩から選ばれるデヒドロ酢酸化合物0.001~10重量部を添加してなる抗菌性高分子材料組成物を提供するものである。

【0016】

〔化2〕



(式中、R¹、R²およびR³は各々独立に水素原子または炭素原子数1~18の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、nは1または2を表し、nが1のとき、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を表し、nが2のとき、Mはアルカリ土類金属原子または亜鉛原子を表す。)

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の抗菌性高分子材料組成物について詳述する。

【0018】本発明に用いられる(a)成分である上記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物は、後述の(b)成分と併用することで高分子材料に抗菌性を付与させる、抗菌剤として用いられるものである。

【0019】上記一般式(I)において、R¹、R²およびR³で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プ

ロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、第三オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等が挙げられる。

【0020】また、Mで表されるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等があげられ、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等が挙げられ、特にMがアルカ

リ金属原子または亜鉛原子であるものが効果が大きく好ましい。

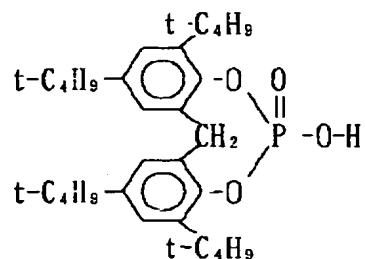
【0021】従って、上記環状有機リン酸エステル化合物の具体例としては、下記〔化3〕～〔化10〕に示す

化合物No. 1

化合物No. 1～No. 8等が挙げられる。

【0022】

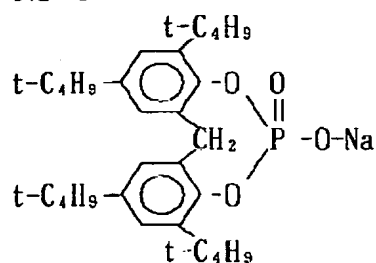
【化3】



【0023】

化合物No. 2

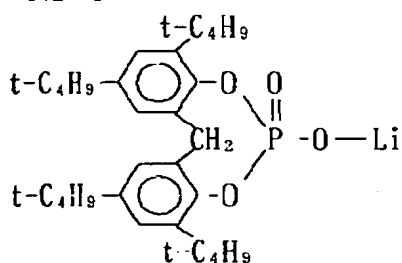
【化4】



【0024】

化合物No. 3

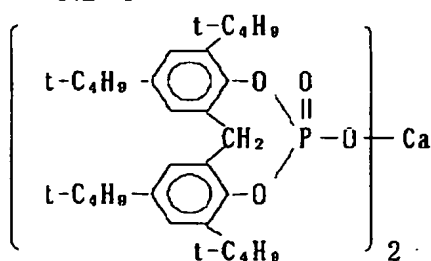
【化5】



【0025】

化合物No. 4

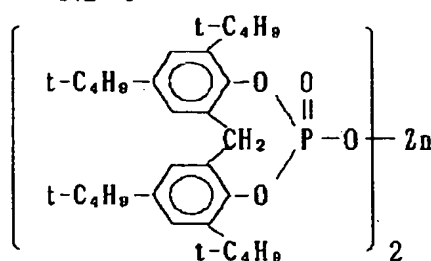
【化6】



【0026】

化合物No. 5

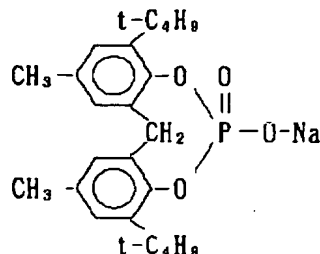
【化7】



【0027】

【化8】

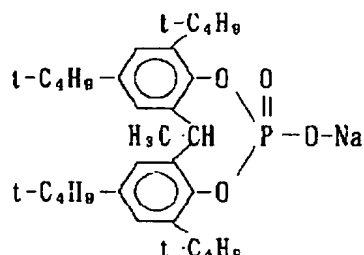
化合物No. 6



【0028】

化合物No. 7

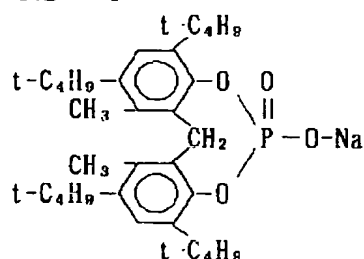
【化9】



【0029】

化合物No. 8

【化10】



【0030】上記環状有機リン酸エステル化合物の添加量は、添加される高分子材料100重量部に対して0.001～10重量部であり、0.005～5重量部が好ましい。該添加量が0.001重量部未満では十分な抗菌効果は得られず、10重量部を越えても効果はあまり向上せずに経済的に不利になる。

【0031】また、本発明に用いられる(b)成分は、デヒドロ酢酸及びデヒドロ酢酸金属塩から選ばれるデヒドロ酢酸化合物であり、該デヒドロ酢酸金属塩を構成する金属としては特に制限を受けず、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム、バリウム、マグネシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、銅、鉄、アルミニウム等があげられる。上記(b)成分としては、デヒドロ酢酸、及びデヒドロ酢酸アルカリ金属塩または亜鉛塩が好ましく、特に、人体に対する安全性および効果の点から、デヒドロ酢酸アルカリ金属塩または亜鉛塩が好ましい。

【0032】上記デヒドロ酢酸化合物の添加量は、添加される高分子材料100重量部に対して0.001～10重量部であり、0.005～5重量部が好ましい。該添加量が0.001重量部未満では十分な抗菌効果は得られず、10重量部を越えても効果はあまり向上せず、かえって、高分子材料の特性に悪影響を及ぼしてしまう。

【0033】本発明に用いられる上記環状有機リン酸エステル化合物および上記デヒドロ酢酸化合物は、安定性に優れるだけでなく、高分子材料への分散性が良好なので、そのまま高分子材料に配合することができるが、必要に応じて、各種の担体に担持させたり、溶剤または液状添加剤に分散させて用いることもできる。また、上記環状有機リン酸エステル化合物および上記デヒドロ酢酸化合物は、両者を別々に高分子材料に配合しても、あるいは、両者を予め混合した混合物として高分子材料に配合してもよい。

【0034】本発明に用いられる高分子材料は、本発明の組成物の主成分であり、前記(a)及び(b)成分により抗菌性を付与されるものである。該高分子材料としては、例えば、高密度、低密度または直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン等のα-オレフィン重合体またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化

ビニルマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルシクロヘキシルマレイミド共重合体、塩化ビニルシクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレン及び／又は α -メチルスチレンと他の単量体（例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体（例えば、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、耐熱ABS樹脂等）、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレート等の直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリカプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド、ポリカーボネート、分岐ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、繊維素系樹脂等の熱可塑性合成樹脂及びこれらのブレンド物あるいはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂をあげることができる。更に、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のエラストマーであっても良い。上記高分子材料の中でも、特にポリオレフィン系樹脂またはポリ塩化ビニル系樹脂が好ましい。

【0035】本発明の抗菌性高分子材料組成物は、通常公知の方法で調製され、押し出し加工、カレンダー加工、射出成形加工、プレス成形加工などの周知の任意の加工方法により成形して、フィルム、シート、その他の抗菌性成形物とされる。この抗菌性成形物は、例えば、床材、天井材、階段手すり等の建材；靴、靴のインソール、サンダル等の履物；電話機、ファックス、パソコン、テレビ、冷蔵庫等の家電製品；電車の吊り輪等の乗物用品；食品容器あるいはまな板、ザル、水切り等の台所用品；浴槽、桶、腰掛け、石ケン台、シャワーカーテン等の浴室用品；家具；文房具；医療用品；合成皮革等の任意の用途に用いることができる。

【0036】また、本発明の抗菌性高分子材料組成物は、溶媒に溶解した溶液型塗料、水に分散させた水系塗料あるいは粉体塗料として、金属、木材、コンクリート、プラスチック、セラミックス等の任意の基体に塗装する抗菌性塗料としても用いることができる。

【0037】また、本発明の抗菌性高分子材料組成物は、前記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物および前記デヒドロ酢酸化合物とともに、必要に応じて、通常高分子材料に添加される添加剤を配合することができる。

【0038】上記添加剤としては、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の酸化防止剤、金属石ケン系安定剤、アルキルリン酸金属塩系安定剤、無機金属塩系安定

剤、過塩素酸塩化合物、有機錫系安定剤、ポリオール化合物、 β -ジケトン化合物、エポキシ化合物、可塑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、充填剤、着色剤、顔料、架橋剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、加工助剤、難燃剤等があげられる。

【0039】上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレンビス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン-ビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-メチレンビス(6-第三ブチル-p-クレゾール)、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリリス(2, 6-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリリス(2, 6-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、ペンタエリスリトール-テトラ(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等があげられる。

【0040】上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシドホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C₁₂₋₁₅混合アルキル)ビスフェノールA-ジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェニル)プロピオネート等があげられる。

ェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)ー1, 1, 3-トリス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)トリホスファイト、2-ブチル-2-エチルプロピレン-2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニルホスファイト、9, 10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド等があげられる。

【0041】上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のβ-アルキルメルカプトプロピオン酸のポリオールエステル類があげられる。

【0042】上記金属石ケン系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属または亜鉛等のIIb族金属の脂肪族または芳香族カルボン酸の正塩、酸性塩、塩基性塩、過塩基性塩があげられ、これらは通常IIa族金属石ケン/IIb族金属石ケンの組み合わせとして使用される。

【0043】上記金属石ケン系安定剤を構成する脂肪族または芳香族カルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、ブラシジン酸および獣脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸等の天然油脂から得られる脂肪酸混合物、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、p-第三ブチル安息香酸、キシリル酸等があげられる。

【0044】上記アルキルリン酸金属塩系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属または亜鉛等のIIb族金属のモノおよび/またはジオクチルリン酸、モノおよび/またはジラウリルリン酸、モノおよび/またはジステアリルリン酸塩があげられる。

【0045】上記無機金属塩系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属または亜鉛等のIIb族金属の酸化物または水酸化物；塩基性無機酸(炭酸、リン酸、亜リン酸、珪酸、ほう酸、硫酸等)塩；ゼオライト結晶構造を有する上記金属のアルミノシリケート類；下記式で表されるハイドロタルサイト類似化合物等があげられる。

【0046】 $\text{Li}_{x1}\text{Mg}_{x2}\text{Zn}_{x3}\text{Al}_y(\text{OH})_{x1+2(x2+x3)+3y-2} \cdot (\text{CO}_3)_{1-z/2}(\text{ClO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(式中、x1、x2、x3、yおよびzは各々下記式で

表される数を示し、mは0または任意の正数を示す。

$0 \leq x1 \leq 10$ 、 $0 \leq x2 \leq 10$ 、 $0 \leq x3 \leq 10$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < x1 + x2$)

【0047】上記過塩素酸塩化合物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛等の金属またはアンモニア、有機アミン類等の過塩素酸塩および無機多孔質物質に過塩素酸を吸着させたものがあげられる。

【0048】上記有機錫系安定剤としては、例えば、モノおよび/またはジメチル錫、モノおよび/またはジブチル錫、モノおよび/またはジオクチル錫等のモノおよび/またはジアルキル錫のカルボキシレート類、メルカプタイド類、スルフィド類等があげられる。

【0049】上記ポリオール化合物としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マニトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等およびこれらの脂肪族もしくは芳香族一価または多価カルボン酸の部分エステル化合物があげられる。

【0050】上記β-ジケトン化合物としては、例えば、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルピバロイルメタン、ベンゾイルバルミトイルメタン、ベンゾイルステアロイルメタン、ジベンゾイルメタン、ジ第三ブチルジベンゾイルメタン、ベンゾイルシクロヘキサノン等およびこれらの亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の金属錯塩があげられる。

【0051】上記エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ノボラックポリグリシジルエーテル等の多価フェノールのポリグリシジルエーテル；ビニルシクロヘキサジジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘキサニカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化天然油；エポキシ化不飽和カルボン酸のアルキルエステル等があげられる。

【0052】上記可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、テトラオクチルピフェニルテトラカルボキシレート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、トリオクチルシトレート等の脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸のアルキルエステル；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート等のリン酸エステル；脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸とグリコール類を縮合して得られ、必要に応じて末端を一価アルコールおよび/または一価カルボン酸で封鎖したポリエステル；塩素化パラフィン等があげられる。

【0053】上記発泡剤としては、例えば、アゾジカルボン酸アミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾジアミノベンゼン、ジエチルアゾジカルボキシレート等のアゾ系発泡剤；ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ系発泡剤；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルアジド、ビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）エーテル等のヒドラジド系発泡剤；トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジン等のトリアジン系発泡剤があげられる。

【0054】上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス（4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール）、2-（2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル）ベンゾトリアゾールのオクチルアルコールまたはポリエチレングリコールエステル等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-（2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシ）-4, 6-ジフェニルトリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-オクトキシ）-4, 6-ジキシリルトリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤があげられる。

【0055】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）セバケート、テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）ブタンテトラカルボキシレート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）・ジトリデシルブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）・ジトリデシルブタンテトラカルボキシレート、ブタンテトラカルボン酸と3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールまたは1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールとの重縮合物、1-（2-ヒドロキシエチル）-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールとコハク酸ジエチルの重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-

-ビペリジニルアミノ）ヘキサンとジブプロモエタンとの重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ）ヘキサンと2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノトリアジンとの重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ）ヘキサンと2, 4-ジクロロ-6-モルホリノトリアジンとの重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス（N-ブチル-N-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）アミノ）-s-トリアジン-6-イル）-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス（N-ブチル-N-（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）アミノ）-s-トリアジン-6-イル）-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン等があげられる。

【0056】また、本発明の組成物には、公知の無機系および/または有機系の抗菌剤、防黴剤を併用することによってその効果を増強しおよび/または抗菌スペクトルをより広範なものとすることもできる。

【0057】上記の無機系の抗菌剤、防黴剤としては、例えば、銀、銅等の抗菌性および/または防黴性を付与しえる金属、またはその酸化物、水酸化物、リン酸塩、チオスルファート塩、ケイ酸塩ならびにこれらを担持させた無機化合物があげられ、より具体的には銀または銅ゼオライト類、銀リン酸ジルコニウム、銀ハイドロキシアパタイト、銀リン酸塩ガラス、銀リン酸塩セラミックス、銀リン酸カルシウム等として市販されているものがあげられる。

【0058】また、上記の有機系の抗菌剤としては、有機窒素硫黄系抗菌剤、有機ブロム系抗菌剤、有機窒素系抗菌剤、その他の抗菌剤などがあげられ、具体的には、有機窒素硫黄系抗菌剤としてはメチレンビスチオシアネート等のアルキレンビスチオシアネート化合物、5-クロル-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロル-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン化合物、クロラミンT、N, N-ジメチル-N'-（フルオロジクロルメチルチオ）-N'-フェニルスルファミド等のスルホンアミド化合物、2-（4-チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール2-メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール化合物、2-ビリジinchオール-1-オキシドおよびその金属塩、2-（4-チアゾリル）ベンツイミダゾール、3, 5-ジメチル-1, 3, 5-2H-テトラヒドロチアジアジン-2-チオン、N-（フルオロジクロルメチルチオ）フタルイミド、ジチオ-2, 2'-ビス（ベンズメチルアミド）等があげられ、有機ブロム系抗菌剤としては、2-ブプロモ-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、1, 1-ジブプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、2-

ブローモ-2-ニトロ-1, 3-ジオセトキシプロパン、 β -ブローモ- β -ニトロスチレン5-ブローモ-5-ニトロ-1, 3-ジオキサン等の有機ブロモニトロ化合物、2, 2-ジブローモ-3-シアノプロピオンアミド等の有機ブロモシアノ化合物、1, 2-ビス(ブローモアセトキシ)エタン、1, 4-ビス(ブローモアセトキシ)-2-ブテン、ブローモアセトアミド等のブローモ酢酸化合物、ビストリブローモメチルスルホン等の有機ブローモスルホン化合物等があげられ、有機窒素系抗菌剤としては、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチル-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン等のs-トリアジン化合物、N, 4-ジヒドロキシ- α -オキソベンゼンエタンイミドクロライド、 α -クロロ-O-アセトキシベンズアルドキシム等のハロゲン化オキシム化合物、トリクロロイソシアヌレート、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等の塩素化イソシアヌル酸化合物、塩化ベンザルコニウム、塩化デカリニウム等の第4級アンモニウム化合物、2-メチルカルボニルアミノベンゾイミダゾール等のカルバミン酸化合物、1-[2-(2, 4-ジクロロフェニル)]-2'-[(2, 4-ジクロロフェニル)メトキシ]エチル-3-(2-フェニルエチル)-1H-イミダゾリウムクロライド等のイミダゾール化合物、2-クロルアセトアミド等のアミド化合物、N-(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタノール、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール等のアミノアルコール化合物、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル等のニトリル化合物があげられる。

【0059】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。尚、以下で用いる化合物No. 1~No.

(配合)

	重量部
ポリ塩化ビニル	100
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	40
エポキシ化大豆油	2
トリス(ノニルフェニル)ホスファイト	0.5
ステアリン酸亜鉛	0.5
ステアリン酸カルシウム	1.0
デヒドロ酢酸(DHA)	0.5
試験化合物(下記〔表1〕参照)	0.5

【0062】

8は、前記(a)成分である環状有機リン酸エステル化合物として例示した化合物である。

【0060】実施例1

下記配合物を170℃でロール混練してシートを作成し、このシートを180℃で5分間プレスして厚さ0.5mmの軟質PVCシートを作成し、この軟質PVCシートから10mm×10mmの試験片を作成した。この試験片を用いて、細菌類(下記〔表1〕中の菌1~4)および真菌類(下記〔表1〕中の菌5~8)について下記の方法によって抗菌性を評価した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。細菌類：試験片上に菌培養液を塗布し、ポリエチレン製のラップフィルムを密着させ、35℃で2日間培養後の菌数を測定し、下記の基準で評価した。

◎：塗布直後の菌数の0.1%未満しか生存していないもの。

○：塗布直後の菌数の0.1%以上1%未満が生存しているもの。

△：塗布直後の菌数の1%以上10%未満が生存しているもの。

×：塗布直後の菌数の10%以上が生存しているもの。

真菌類：試験片をシャーレ中央に置き、試験片が薄く覆われるように普通寒天培地を流し込み、寒天培地の上に菌の培養液を塗布した後35℃で1週間培養し、菌の発育状況を観察し、その結果を次の基準で評価した。

◎：試験片の上部に菌の発育のないもの。

○：試験片の上部に発育した菌が表面積の30%未満であるもの。

△：試験片の上部に発育した菌が表面積の30%以上70%未満であるもの。

×：試験片の上部に発育した菌が表面積の70%以上であるもの。

【0061】

【表1】

No	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 1-1	なし (DHA 無添加)	×	×	×	×	×	×	×	×
1-2	なし	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 1-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
1-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
1-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

菌1：黄色ブドウ球菌

菌2：MRSA

菌3：枯草菌

菌4：乳酸桿菌

菌5：大腸菌

菌6：白癬菌

菌7：ビール酵母

菌8：クロカワ黴

【0063】実施例2

下記配合物を170℃でロール混練してシートを作成し、このシートを180℃で5分間プレスして厚さ0.5mmの半硬質PVCシートを作成し、この半硬質PVC

シートから10mm×10mmの試験片を作成した。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0064】

〔配合〕

	重量部
ポリ塩化ビニル	100
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	20
エポキシ化大豆油	2
炭酸カルシウム	10
ステアリン酸亜鉛	0.5
ステアリン酸バリウム	1.0
デヒドロ酢酸	0.3
試験化合物 (下記〔表2〕参照)	0.7

【0065】

【表2】

No	試験化合物	図1	図2	図3	図4	図5	図6	図7	図8
比較例 2-1	なし (DHA 無添加)	×	×	×	×	×	×	×	×
2-2	なし	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 2-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
2-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
2-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0066】実施例3

下記配合物を240～300℃で2軸押出機で熔融混練してペレットを作成し、このペレットを300℃で射出成形して厚さ3.2mmの試験片を作成した。この試験片

(配合)

	重量部
耐衝撃性ポリスチレン	60
ポリフェニレンオキサイド	40
フェノール系酸化防止剤 (アデカスタブ AO-60)	0.5
ホスファイト系酸化防止剤 (アデカスタブ 2112)	0.5
デヒドロ酢酸	1.0
試験化合物 (下記〔表3〕参照)	1.0

を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表3〕に示す。

【0067】

【0068】

【表3】

No	試験化合物	図1	図2	図3	図4	図5	図6	図7	図8
比較例 3-1	なし (DHA 無添加)	×	×	×	×	×	×	×	×
3-2	なし	△	△	△	△	△	△	△	△
3-3	なし (DHA 2部添加)	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0069】実施例4

下記配合物を220℃で2軸押出機で熔融混練してペレットを作成し、このペレットを240℃で射出成形して

厚さ2mmの試験片を作成した。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表4〕に示す。

【0070】

〔配合〕	重量部
スチレン／アクリロニトリル／メチルメタクリレート 共重合体（60／30／10）	70
ブタジエン／スチレン／アクリロニトリル／メチルメ タクリレート共重合体（50／30／15／5）	30
フェノール系酸化防止剤（アデカスタブ AO-30）	0.5
デヒドロ酢酸	1.0
試験化合物（下記〔表4〕参照）	1.0

【0071】

【表4】

No	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 4-1	なし（DHA 無添加）	×	×	×	×	×	×	×	×
4-2	なし	△	△	○	△	△	△	△	△
実施例 4-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
4-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
4-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0072】実施例5

下記配合物を220℃で2軸押出機で熔融混練してペレットを作成し、このペレットを220℃で射出成形して厚さ1mmの試験片を作成した。この試験片を用いて実施

例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表5〕に示す。

【0073】

〔配合〕	重量部
ポリプロピレン	100
フェノール系酸化防止剤（アデカスタブ AO-60）	0.1
ホスファイト系酸化防止剤（アデカスタブ 2112）	0.1
デヒドロ酢酸	0.5
試験化合物（下記〔表5〕参照）	0.5

【0074】

【表5】

No	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 5-1	なし (DHA 無添加)	×	×	×	×	×	×	×	×
5-2	なし	△	△	△	△	△	△	△	×
5-3	化合物No.2 (DHA無添 加)	×	×	△	×	×	×	×	×
実施例 5-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
5-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
5-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0075】実施例6

下記配合物から実施例5と同様にして厚さ1mmの試験片
を作成し、この試験片を用いて実施例1と同様の試験を

行った。それらの結果を下記〔表6〕に示す。

【0076】

〔配合〕

	重量部
ポリプロピレン	100
フェノール系酸化防止剤 (アデカスタブ AO-60)	0.1
ホスファイト系酸化防止剤 (アデカスタブ 2112)	0.1
化合物No. 2	0.5
試験化合物 (下記〔表6〕参照)	0.5

【0077】

【表6】

No	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
実施例 6-1	DHA-Na	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6-2	DHA-K	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6-3	DHA-Zn	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6-4	DHA-Ca	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
6-5	DHA-Ba	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○

【0078】実施例7

下記配合物から実施例5と同様にして厚さ1mmの試験片
を作成し、この試験片を用いて実施例1と同様の試験を

行った。それらの結果を下記〔表7〕に示す。

【0079】

〔配合〕

	重量部
高密度ポリエチレン	100
フェノール系酸化防止剤 (アデカスタブ AO-60)	0.1
ホスファイト系酸化防止剤 (アデカスタブ 2112)	0.1
化合物No. 2	0.5
デヒドロ酢酸	(〔表7〕参照)

【0080】

【表7】

No.	添 加 量	図 1	図 2	図 3	図 4	図 5	図 6	図 7	図 8
比較例 7-1	無添加	×	×	△	×	×	×	×	×
7-2	0.5 (化合物No.2 無添加)	△	△	△	△	△	△	△	×
実施例 7-1	0.1	○	○	○	○	○	○	○	○
7-2	0.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
7-3	0.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7-4	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0081】上記の各表に示したように、デヒドロ酢酸化合物を単独で配合した場合（比較例1-2、2-2、3-2、4-2、5-2、7-2）の抗菌性は不十分であり、多量に配合した場合（比較例3-3）にも満足しえる効果がえられず、また、本発明に係る前記一般式（I）の環状有機リン酸エステル化合物のみを結晶性高分子であるポリエチレン、ポリプロピレンに配合しても抗菌性をほとんど示さない（比較例5-3、7-1）。これに対し、本発明に係る前記一般式（I）の環状有機

リン酸エステル化合物および前記デヒドロ酢酸化合物を併用して高分子材料に配合した場合（上記各表の各実施例）には、添加量が少量でも優れた抗菌性を示し、また、その抗菌スペクトルも極めて幅広いことが明らかである。

【0082】

【発明の効果】本発明の高分子材料組成物は、優れた抗菌性を有するものであり、抗菌性成形物を成形し得るものである。